

## 明 細 書

新規な多成分系酸化触媒及びこれを用いたエポキシ化合物の製造方法  
技術分野

[0001] 本発明は、タングステン化合物の存在下に過酸化水素を酸化剤として用いる酸化反応に関する。更に詳細には、本発明は、該酸化剤を用いたオレフィン類のエポキシ化反応に関する。本発明により得られるエポキシ化合物は、農薬又は医薬等の中間体、各種ポリマーの原料等として有用である。

## 背景技術

[0002] オレフィン類を、助触媒を用いタングステン化合物と過酸化水素を酸化剤としてエポキシ化する反応は、従来より種々知られている。例えば、特許文献1には、 $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸及び相間移動触媒を用いてエポキシ化する方法が記載されている。

また、特許文献2及び特許文献3には、オレフィン化合物及び第四級アンモニウム塩を含む有機相と、タングステン化合物及びリン酸類を含む水相とからなる二相系溶液に過酸化水素を添加するオレフィン類のエポキシ化方法が記載されている。

しかしながら、これらの方法は何れも、酸化しようとする基質によっては十分な触媒活性が得られないことが多いこと、また、前者の方法においては、必須成分の $\alpha$ -アミノメチルホスホン酸が高価であること、などの理由から、安価で汎用性が高く、且つ触媒活性の高い、新たな酸化触媒の出現が望まれていた。

[0003] 本願の発明に関連する先行技術文献としては次のものがあり、これは参照して本明細書中に取り込まれる。

特許文献1: 特開平8-27136号公報

特許文献2: 特開2003-192679号公報

特許文献3: 特開2003-192680号公報

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、上記した如き現状に鑑みなされたもので、例えばオレフィン類のエポキ

シ化反応等に有効に使用し得る、安価で汎用性が高く、且つ触媒活性の高い、新たな多成分系酸化触媒を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を解決するために本発明者らは鋭意検討を行った結果、タングステン化合物、過酸化水素、第四級アンモニウム塩、リン酸類及び／又はホウ酸類、及び硫酸水素塩からなる多成分系酸化触媒が、高い触媒活性を有し、且つ汎用性も高く、該触媒を使用することにより高価な試薬や調製に煩雑さが伴う試薬等を用いることなく、エポキシ化反応が円滑に進行することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] 即ち、本発明は、タングステン化合物、第四級アンモニウム塩、リン酸類及び／又はホウ酸類、及び硫酸水素塩を含んでなる多成分系酸化触媒に関する。

[0007] また、本発明は、上記多成分系酸化触媒の存在下、オレフィン類を過酸化水素で酸化することを特徴とする、エポキシ化合物の製造方法に関する。

#### 発明の効果

[0008] 本発明の多成分系酸化触媒を用いて、過酸化水素によるオレフィンの酸化反応を行うことにより、種々の環状、非環状のオレフィン類を容易に且つ収率良く対応するエポキシ化合物とすることが出来る。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明に係る多成分系酸化触媒とは、単独で触媒作用を示す所謂酸化触媒の他に、主成分が単独で示す触媒作用を強化する作用を有する補助成分、例えば助触媒等を含んだ多成分からなる酸化触媒系のことを言う。

[0010] 本発明の多成分系酸化触媒において用いられるタングステン化合物としては、例えば、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウム、タングステン酸アンモニウムなどのタングステン酸塩及びその水和物や、12-タングストリン酸及びそのナトリウム、カリウム、アンモニウムなどの塩、及びその水和物などが挙げられる。これらの中でもタングステン酸ナトリウム及びその水和物が好ましい。タングステン化合物は、単独又は2種以上適宜組み合わせて使用される。タングステン化合物の使用量は特に制限されないが、オレフィンに含まれる二重結合1モルに対してタングステン1グラム原子換算で0.001〜1.0モル、好ましくは0.005〜0.05モルである。

[0011] 本発明で用いられる第四級アンモニウム塩としては、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、塩化トリオクチルエチルアンモニウム、塩化ジラウリルジメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルアンモニウム、塩化トリカプリルメチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム等が挙げられ、また、塩化物ではなくこれらの臭化物、ヨウ化物でもよい。これら第四級アンモニウム塩の中でも塩化トリオクチルメチルアンモニウムが特に好ましい。

第四級アンモニウム塩は、単独又は2種以上適宜組み合わせて使用される。第四級アンモニウム塩の使用量は、タングステン1原子に対して0.1〜10倍モルの範囲であるのが好ましく、0.2〜2倍モルの範囲であるのがより好ましい。

[0012] 本発明で用いられるリン酸類としては、例えば、リン酸、ポリリン酸、ピロリン酸、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸水素アンモニウムなどが挙げられるが、リン酸がより好ましい。リン酸類の使用量は、該リン酸類に含まれるリンの当量として、タングステン1原子に対して0.1〜1.0倍モル以上の範囲であるのが好ましく、0.2〜2倍モル以上の範囲であるのがより好ましい。

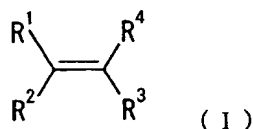
[0013] ホウ酸類としては、例えば、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、例えばホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム等のホウ酸アルカリ金属塩、例えば過ホウ酸ナトリウム等の過ホウ酸アルカリ金属塩等が挙げられる。これらホウ酸類のうち、水和物が存在するものは、水和物を用いてもよい。また、例えばホウ酸アルカリ金属塩は、ホウ酸とアルカリ金属水酸化物とを反応させて調製したものをを用いてもよい。ホウ酸類の使用量は、タングステン化合物に対して、通常0.1〜4倍モル、好ましくは0.3〜2モル倍である。

[0014] 本発明において用いられる硫酸水素塩としては、例えば、硫酸水素ナトリウム及びその水和物、硫酸水素カリウム、硫酸水素アンモニウム等が挙げられるが、硫酸水素ナトリウム及びその水和物がより好ましい。硫酸水素塩の使用量は、タングステン1原子に対して通常0.5〜20倍モル、好ましくは1〜10倍モル、より好ましくは2〜8倍モルである。

[0015] 本発明に係るエポキシ化合物の製造方法において用いられる酸化剤の過酸化水素は、10～60重量%過酸化水素水溶液として容易に入手でき、一般に市販されている水溶液をそのまま、または適宜水で希釈して用いることができる。過酸化水素の濃度は特に限定されないが、安全性、反応効率などの点から、10～50重量%の範囲であることが好ましく、30～40重量%の範囲がより好ましい。過酸化水素の使用量は、オレフィン類に含まれる二重結合1モルに対して1～3モルの範囲であることが好ましく、転化率、選択率などの点から、1.2～2モルの範囲がより好ましい。

[0016] 本発明に係るエポキシ化合物の製造方法において用いられるオレフィン類としては、例えば、下記一般式(I)

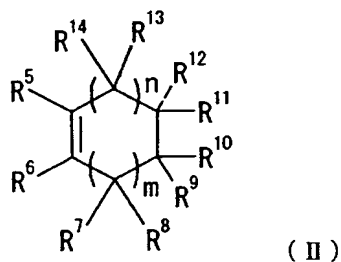
[化1]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、非共役な炭素-炭素二重結合を1個以上有する、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、複素環基又はカルボキシル基若しくはその塩を表す。)

又は一般式(II)

[化2]



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール

基、非共役な炭素-炭素二重結合を1個以上有する、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、複素環基又はカルボキシル基若しくはその塩を表す。また、これら $R^5 \sim R^{14}$ の中の何れか複数個は、それらが結合する炭素原子と一緒になって環を形成していてもよい。 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立して0-4の整数を表すが、 $m$ 及び $n$ が同時に0になることは無い。)

で示されるオレフィン類が挙げられる。

[0017] 上記一般式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び $R^4$  で表されるアルキル基としては、例えば炭素数1-20の直鎖状又は分岐状若しくは環状のアルキル基が挙げられ、具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、ネオペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、セチル基、ステアリル基等の直鎖状又は分岐状のアルキル基、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基などが挙げられる。これらのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、前記したようなアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 $tert$ -ブトキシ基等のアルコキシ基；ヒドロキシ基；ニトロ基；カルボキシル基；メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のアシルオキシ基などが挙げられる。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び $R^4$  で表されるアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、これらのアリール基は置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、前記したようなアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 $tert$ -ブトキシ基等のアルコキシ基；ヒドロキシ基；ニトロ基；カルボキシル基；メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等のアシル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のアシルオキシ基などが挙げられる。

[0018]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  で表される炭素-炭素二重結合を1個以上有するアルケニル基としては、基中の複数の炭素-炭素二重結合が互いに非共役関係にあり、且つ該炭素-炭素二重結合は上記一般式(I)中に示される炭素-炭素二重結合と非共役関係にあるものが挙げられる。これらのアルケニル基の具体例としては、例えばアリル基、メタリル基、プレニル基、7-オクテニル基、ネリル基、ゲラニル基等が挙げられる。これらのアルケニル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、前記したようなアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基；ニトロ基；カルボキシル基；メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のアシルオキシ基などが挙げられる。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  で表されるアルコキシ基としては、例えばメキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられ、また、アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等のアシル基が挙げられる。アルコキシカルボニル基としては、例えば、メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  で表される複素環基としては、例えば、4-7員ラクトン環又は4-7員ラクタム環等が好ましいものとして挙げられる。

[0019] また、一般式(II)における $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  で表されるそれぞれの基としては、前記一般式(I)の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  に関する説明のところで挙げた基と同様な基が挙げられる。

また、これら $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  の中の何れか複数個が、それらが結合する炭素原子と一緒に形成される環としては、脂肪族環又は芳香族環の何れでも良く、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を環の中に含有していてもよい脂肪族又は芳香族の複素環を形成していてもよい。

[0020] 一般式(I)で表されるオレフィン類の具体例としては、例えば、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、3-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、3-ヘプテン、1-オクテン、2-オクテン、3-

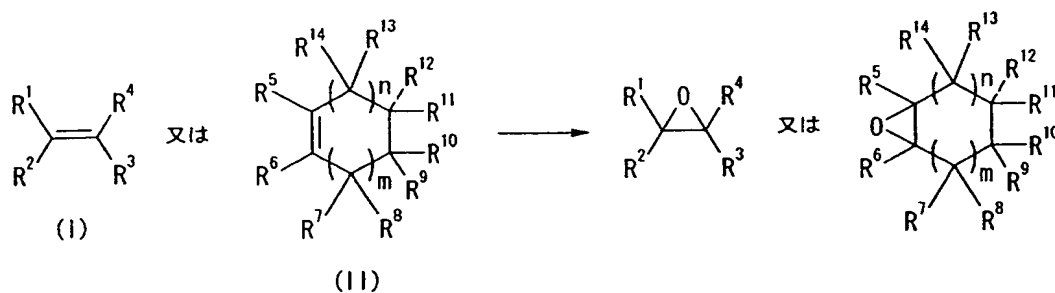
オクテン、4-オクテン、1-デセン等の直鎖状オレフィン；3, 3-ジメチル-1-ブテン、4-メチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ペンテン、3-メチル-2-ペンテン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、2, 4, 4-トリメチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ヘプテン、2, 3, 4-トリメチル-2-ペンテン等の分岐状オレフィン；5-クロロ-2-メチル-2-ペンテン、シトロネリルブロミド、シトロネリルクロリド、ゲラニルクロリド、ゲラニルブロミド等のハロゲン化オレフィン；イソプレゴール等のヒドロキシ基置換オレフィン；スチレン、1-フェニル-1-プロペン等の芳香族系オレフィン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ゲラニル、酢酸ネリル、酢酸シトロネリル、酢酸ファルネシル、酢酸イソフィチル、桂皮酸メチル等のエステル型オレフィン；メチルビニルケトン、メシチルオキシド等のケトン型オレフィン、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどの直鎖状非共役ジエン等を挙げることができる。

[0021] 一般式(II)で表されるオレフィン類の具体例としては、例えば、シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロドデセン、1-メチルシクロヘキセン、4-イソプロピル-1-メチルシクロヘキセン、1, 5-ジメチルシクロオクテン、1, 2, 3, 3-テトラメチルシクロヘキセン等のシクロオレフィン類；1-クロロ-3-シクロヘキセン等のハロゲン化シクロオレフィン；1-メトキシ-3-シクロヘキセン等のアルコキシシクロオレフィン；1-アセトキシ-2-シクロヘキセン等のエステル型シクロオレフィン；1-アセチル-2-シクロヘキセン等のケトン型シクロオレフィン等が挙げられる。

また、一般式(II)における $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ の中の何れか複数個が、それらが結合する炭素原子と一緒に形成される、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を環の中に含有していてもよいオレフィン類の具体例としては、例えば、ピネン、ノルボルネン、ボルネン、2, 7, 7-トリメチル-2-ノルボルネン、オクタヒドロナフタレン等のビスシクロ環化合物、8-オキサビシクロ[4, 3, 0]-3-ノネン-7-オン、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-8-デセン-3-オン、(7又は1)-イソプロピル-(1又は7)-メチル-4-オキサトリシクロ[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]-8-ドデセン-3-オン等のトリシクロ環化合物等が挙げられる。

[0022] 本発明に係るエポキシ化反応は、例えば以下のスキームにより表される。

[化3]



[0023] 本発明に係るエポキシ化合物の製造法は溶媒の存在下または不存在下で行われる。溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、2, 6-ジメチルシクロオクタン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。この中でも、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が好ましい。溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、オレフィン類に対して0. 1～50倍重量の範囲が好ましく、作業性等の点から、0. 2～20倍重量がより好ましい。

本発明の製造法は用いる溶媒によって有機相と水相の2相系となる場合もあるが、そのような場合でも円滑に反応が進行する。

反応温度は、特に制限されるものではないが、過酸化水素の自己分解速度が低く抑えられ、目的物の選択率が高くなるような範囲であればよく、通常0～90℃の範囲から選択されるが、20～60℃がより好ましい。

反応時間は、反応温度、反応溶媒、使用原料のモル比及びその他の反応条件等により自ずから異なり極めて流動的であるが、通常数時間～数十時間程度である。なお、その他の反応条件が同じである場合は、一般的には、反応時間が長い方が収率（転化率）が高い。

[0024] 本発明の製造方法は、オレフィン類、タングステン化合物、第四級アンモニウム塩、リン酸類及び硫酸水素塩を含む反応液に過酸化水素水溶液を逐次添加する方法でも、また、タングステン化合物、第四級アンモニウム塩、リン酸類、硫酸水素塩及び過酸化水素水溶液を含む反応液に、オレフィン類を逐次添加する方法でも、どちらの方法でも実施可能である。

また、本発明の製造方法は、反応液中の酸性度により選択率等が向上する場合がある。好ましいpHとしては、1～6であり、より好ましいpHは1. 5～3である。pHの調



整は、必要に応じて硫酸、塩酸等の無機酸；水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等の無機塩基；或いはトリエチルアミン等の有機塩基で行うことができる。

このようにして得られたエポキシ化合物は、分液、蒸留、晶析及び各種クロマトグラフィー等の常法により反応混合物から分離、取得することができる。なお、これら分離・精製操作を行う前に、反応混合物を亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの還元剤で処理しておくことが望ましい。

[0025] なお、特願2003-417188明細書に記載された内容を、本明細書に全て取り込む。

[0026] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

なお、略号は、それぞれ以下の意味を表す。

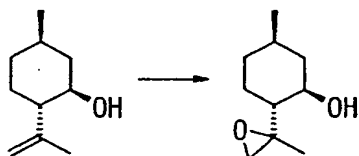
Oct=n-オクチル基

Me=メチル基

## 実施例 1

[0027] L-イソプレゴールのエポキシ化

[化4]



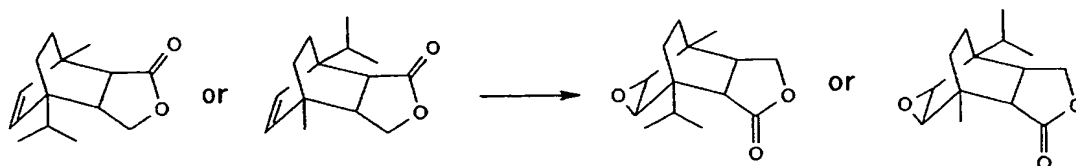
攪拌装置及び還流冷却器を取り付けた500mL4つ口フラスコ中に $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6.60g、0.02mol)、 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (6.90g、0.05mol)、 $[(\text{Oct})_3\text{MeN}]\text{Cl}$  (4.04g、0.01mol)、85% $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0.98g、0.0085mol)、トルエン77g及び水10gを仕込み、溶液を20%NaOH水溶液5.8gで $\text{pH}=4.0$ に調整した後、L-イソプレゴール77.1g (0.5mol)を加え、攪拌下、30% $\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液(85g、0.75mol)を $35^\circ\text{C}$ 〜 $40^\circ\text{C}$ の範囲で1.5時間かけて滴下した。更に $40^\circ\text{C}$ で10時間攪拌した後、反応液に20%亜硫酸ナトリウム水溶液(161g、0.26mol)を攪拌下、 $40^\circ\text{C}$ 以下にて滴下した。静置後、分液して有機層を分取し、得られた有機層を水100gで2回水

洗した後、減圧下溶媒を留去し、粗エポキシド83.8gを得た。このものをクライゼン蒸留器で蒸留を行い、イソプレゴールエポキシド71.0g(GC純度=95.6%、沸点=93°C/533Pa)が得られた。収率はイソプレゴール基準で83%であった。

## 実施例 2

[0028] (7又は1)-イソプロピルー(1又は7)-メチルー4-オキサトリシクロ[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]-8-ドデセン-3-オンのエポキシ化

[化5]



2L反応フラスコに、トルエン251.60g、86%[(Oct)<sub>3</sub>MeN]Cl 12.38g(0.0263mol)、NaWO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

17.38g(0.0527mol)、NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 18.2g(0.1317mol)、85%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

3.04g(0.0263mol)及び30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液477.85g(4.2150mol)を仕込み、

室温で30分間攪拌後、40〜50°Cでオレフィン体580.4g(2.6344mol)のトルエン(251.6g)溶液を滴下した。滴下後、50°Cにて24時間攪拌した後、反応液を攪拌

下、20°C以下にて20%Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>水溶液2025.46g(3.2140mol)中に滴下した。

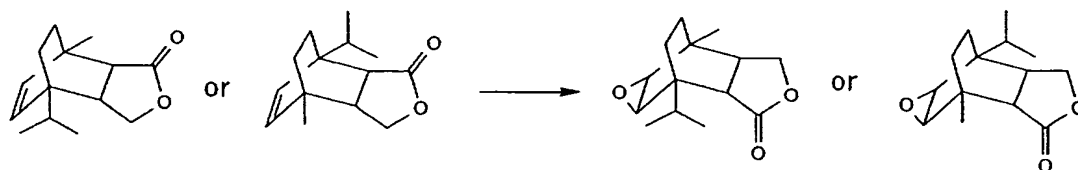
静置後、分液して有機層を分取し、水

1160.78gで2回水洗を行った後、トルエンを留去して、粗エポキシ体675g(GC純度=83.40%)を収率90.34%で得た。

## 実施例 3

[0029] (7又は1)-イソプロピルー(1又は7)-メチルー4-オキサトリシクロ[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]-8-ドデセン-3-オンのエポキシ化

[化6]



オレフィン体17.90g(81.2mmol)をトルエン18gに溶解し、 $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.54g(1.62mmol)、 $[(\text{Oct})_3\text{MeN}]\text{Cl}$  0.33g(0.812mmol)、 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.56g(4.06mmol)及び85% $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.09g(0.812mmol)を加えた後、水浴下で50℃以下を保つようにしながら、30% $\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液13.80g(121.8mmol)を滴下し、更に50℃で14時間攪拌、反応させた。反応後、氷浴で冷却しながら亜硫酸ナトリウム水溶液を攪拌下に滴下した後、分液して有機層を分取した。水洗後、有機層を濃縮したところ、白色固体のエポキシ体21.84g(GC純度=84.23%)が収率95.83%で得られた。

#### 実施例 4

[0030] 実施例3において、反応時間を14時間から5時間に減らした以外は実施例3と全く同じ反応条件、同じ原料モル比で反応を行ない、オレフィンからエポキシ体への転化率を測定した。

結果を表1に示す。表中、mol%は基質のオレフィン体に対するものである。また、転化率はGCで測定した。

#### 実施例 5

[0031] 実施例3において、硫酸水素塩を5mol%から2mol%に減らし、反応時間を14時間から2時間に減らした以外は実施例3と全く同じ反応条件、同じ原料モル比で反応を行ない、オレフィンからエポキシ体への転化率を測定した。

結果を表1に併せて示す。表中、mol%は基質のオレフィン体に対するものである。また、転化率はGCで測定した。

#### [0032] 比較例1～5

実施例3において、多成分系触媒成分を種々変化させた実験を行ない、それぞれ比較例1～5とした。なお、実験操作は実施例3に準じ、反応温度は何れも50℃とした。

結果を表1に併せて示す。表中、mol%は基質のオレフィン体に対するものである。  
また、転化率はGCで測定した。

[0033] [表1]

比較例	タングステン酸類	mol%	第四級アンモニウム塩	mol%	酸類	mol%	硫酸水素塩	mol%	反応時間(hr)	転化率(%)
1	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5							5	0
2	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	$\{(\text{Oct})_3\text{MeN}\}\text{Cl}$	5					3	1.10%
3	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\{(\text{Oct})_3\text{MeN}\}\text{Cl}$	1	$\text{H}_3\text{PO}_4$	1			6	27.10%
4	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\{(\text{Oct})_3\text{MeN}\}\text{Cl}$	1	$\text{H}_2\text{SO}_4$	1			3	4.30%
5	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\{(\text{Oct})_3\text{MeN}\}\text{Cl}$	1			$\text{NaHSO}_4$	2	3	5.40%
実施例	タングステン酸類	mol%	第四級アンモニウム塩	mol%	酸類	mol%	硫酸水素塩	mol%	反応時間(hr)	転化率(%)
4	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\{(\text{Oct})_3\text{MeN}\}\text{Cl}$	1	$\text{H}_3\text{PO}_4$	1	$\text{NaHSO}_4$	5	6	73.10%
5	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\{(\text{Oct})_3\text{MeN}\}\text{Cl}$	1	$\text{H}_3\text{PO}_4$	1	$\text{NaHSO}_4$	2	3	30.40%

[0034] 表1から明らかなように、硫酸水素塩を使用しない場合は何れも転化率が低く、また、硫酸水素塩を使用した場合でも酸類をしない場合は同様に転化率が低いことが判る。

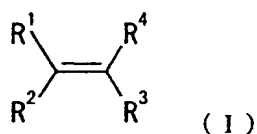
#### 産業上の利用可能性

[0035] 本発明の製造方法により得られるエポキシ化合物は、農薬又は医薬等の中間体、各種ポリマーの原料等として有用である。

## 請求の範囲

- [1] タングステン化合物、第四級アンモニウム塩、リン酸類及び／又はホウ酸類、及び硫酸水素塩を含んでなる多成分系酸化触媒。
- [2] オレフィン類を過酸化水素で酸化してエポキシ化合物を製造する際に用いられる酸化触媒である、請求項1に記載の多成分系酸化触媒。
- [3] オレフィン類が一般式(I)

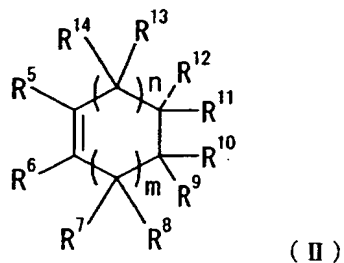
[化7]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、非共役な炭素-炭素二重結合を1個以上有する、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、複素環基又はカルボキシル基若しくはその塩を表す。)

又は一般式(II)

[化8]



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、非共役な炭素-炭素二重結合を1個以上有する、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシ

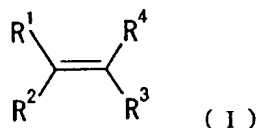
ル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、複素環基又はカルボキシ  
ル基若しくはその塩を表す。また、これら $R^5 \sim R^{14}$ の中の何れか複数個は、それらが  
結合する炭素原子と一緒になって環を形成していてもよい。 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立  
して0～4の整数を表すが、 $m$ 及び $n$ が同時に0になることは無い。）

で示されるオレフィンである請求項2に記載の多成分系酸化触媒。

- [4] 請求項1に記載の多成分系酸化触媒の存在下、オレフィン類を過酸化水素で酸化  
することを特徴とする、エポキシ化合物の製造方法。

- [5] オレフィン類が一般式(I)

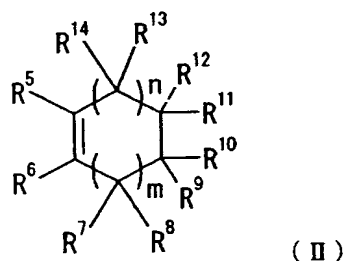
[化9]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有してい  
てもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、非共役な炭素-炭素二重  
結合を1個以上有する、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有してい  
てもよいアルコキシ基；置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよ  
いアルコキシカルボニル基、複素環基又はカルボキシル基若しくはその塩を表す。)

又は一般式(II)

[化10]



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  はそれぞれ独立して、水  
素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール  
基、非共役な炭素-炭素二重結合を1個以上有する、置換基を有していてもよいアル

ケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基；置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、複素環基又はカルボキシル基若しくはその塩を表す。また、これら $R^5 \sim R^{14}$ の中の何れか複数個は、それらが結合する炭素原子と一緒になって環を形成していてもよい。 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立して0〜4の整数を表すが、 $m$ 及び $n$ が同時に0になることは無い。）

で示されるオレフィンである請求項4に記載のエポキシ化合物の製造法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017380

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> B01J31/02, C07D301/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C07D301/12, 303/14, 495/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTplus (JOIS), CA (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-238544 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims; mode of the invention; examples (Family: none)	1-5
X	JP 2003-231680 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 19 August, 2003 (19.08.03), Claims; mode of the invention; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2002-80469 A (Ube Industries, Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), & US 2002/0045791 A1 & EP 1170291 A1	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 February, 2005 (22.02.05)		Date of mailing of the international search report 15 March, 2005 (15.03.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017380

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-20375 A (Kuraray Co., Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), (Family: none)	1-5
A	JP 2001-523261 A (ARCO Chemical Technology, L.P.), 20 November, 2001 (20.11.01), & US 5780655 A & EP 1009744 A1 & WO 1998/050376 A1	1-5
A	JP 5-320150 A (Nippon Paroxaide Kabushiki Kaisha), 03 December, 1993 (03.12.93), & US 5268493 A	1-5
A	JP 5-237392 A (Tosoh Corp.), 17 September, 1993 (17.09.93), (Family: none)	1-5
A	JP 5-213919 A (Tosoh Corp.), 24 August, 1993 (24.08.93), (Family: none)	1-5
A	JP 5-177143 A (Montedison S.p.A.), 20 July, 1993 (20.07.93), & US 4562276 A & US 4595671 A & EP 0109273 A1	1-5
A	JP 3-236343 A (Sumitomo Pharmaceuticals Co., Ltd.), 22 October, 1991 (22.10.91), (Family: none)	1-5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J31/02, C07D301/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C07D301/12, 303/14, 495/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTplus (JOIS)  
 CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2003-238544 A (住友化学工業株式会社) 2003.08.27 特許請求の範囲, 発明の実施の形態, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
X	J P 2003-231680 A (住友化学工業株式会社) 2003.08.19 特許請求の範囲, 発明の実施の形態, 実施例 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.02.2005

国際調査報告の発送日

15.03.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後 藤 政 博

4 G

8926

電話番号 03-3581-1101 内線 6787

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-80469 A (宇部興産株式会社) 2002. 03. 19 &US 2002/0045791 A1 &EP 1170291 A1	1-5
A	JP 2002-20375 A (株式会社クラレ) 2002. 01. 23 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2001-523261 A (アルコ ケミカル テクノロジー エル.ピー.) 2001. 11. 20 &US 5780655 A &EP 1009744 A1 &WO 1998/050376 A1	1-5
A	JP 5-320150 A (日本パーオキサイド株式会社) 1993. 12. 03 &US 5268493 A	1-5
A	JP 5-237392 A (東ソー株式会社) 1993. 09. 17 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 5-213919 A (東ソー株式会社) 1993. 08. 24 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 5-177143 A (モンテ・イツン・エッセ・ピー・ア) 1993. 07. 20 &US 4562276 A &US 4595671 A &EP 0109273 A1	1-5
A	JP 3-236343 A (住友製薬株式会社) 1991. 10. 22 (ファミリーなし)	1-5